

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



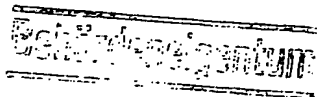
DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 30 00 524 A 1

⑤① Int. Cl. 3:  
C 07 C 69/96  
C 07 C 68/02

②① Aktenzeichen:  
②② Anmeldetag:  
④③ Offenlegungstag:

P 30 00 524.4  
9. 1. 80  
16. 7. 81



⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Decker, Dipl.-Chem. Dr., Martin, 6700 Ludwigshafen, DE;  
Neumayr, Dipl.-Chem. Dr., Franz, 6719 Weisenheim, DE;  
Jaeger, Dipl.-Chem. Dr., Peter, 6700 Ludwigshafen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformiaten

DE 30 00 524 A 1

DE 30 00 524 A 1

09.01.80

3000524

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034218

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformiaten durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart eines quartären Ammoniumsalzes als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator und einen geringen Teil des herzustellenden Chlorformiates vorlegt und zu dieser Vorlage das Phosgen und das Phenol gibt, wobei man die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 2 bis 10 Gew.-% des herzustellenden Chlorformiates mit dem Katalysator vorlegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Umsetzung das gebildete Chlorformiat durch Filtration vom Katalysator abtrennt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Trimethylbenzylammoniumchlorid oder Dimethylpiperidiniumchlorid verwendet.

505/79 Hee/sk 04.01.80

130020/0051

BAD ORIGINAL

BASF Aktiengesellschaft

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformiaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Chlorformiaten durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart quartärer Ammoniumsalze.

Bekanntlich lassen sich Chlorformiate von Phenolen durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines tertiären Amins oder eines Alkalihydroxids als Salzsäureakzeptor herstellen. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß beträchtliche Mengen Diarylcarbonate als Nebenprodukt entstehen. Die Verwendung eines Amins macht außerdem dessen Rückgewinnung mit Alkalilauge erforderlich.

Aromatische Chlorformiate lassen sich auch durch Umsetzung des Phenols mit Phosgen in Gegenwart einer katalytischen Menge des tertiären Amins bei erhöhter Temperatur gewinnen. Bei diesem Verfahren wird üblicherweise ein inertes Lösungsmittel in der 3- bis 4-fachen Menge des Phenols eingesetzt. Man hat hierbei nicht nur das Lösungsmittel zurückzugewinnen, es ist auch erforderlich, das Rohprodukt mit verdünnter Salzsäure zu waschen, um aminfreie Produkte zu erhalten. Ferner muß das Produkt destilliert werden, um Diarylcarbonat und nicht umgesetztes Phenol abzutrennen.

Aus der US-PS 3 255 230 ist ein Verfahren bekannt, bei dem aromatische Dialkohole, wie Bisphenol A oder Hydrochinon in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart von quartären Ammoniumsalzen als Katalysator und bei relativ hoher Phosgenkonzentration umgesetzt werden. Ein Alkylrest des quartären Ammoniumsalzes soll mindestens 10 bis 30 C-Atome enthalten. Die Verwendung eines Lösungsmittels sowie die niedrige Raum-Zeit-Ausbeute sind bei diesem Verfahren nachteilig.

130029/0051

BASF AG

09.01.80

3000524

BASF Aktiengesellschaft

- 2/ - 3

O.Z.0050/034218

5 In der US-PS 3 211 774 und der DE-AS 21 31 555 werden ähnliche Verfahren beschrieben, bei denen Dimethylformamid oder andere Dialkylformamide als Katalysatoren eingesetzt werden. Diese Katalysatoren haben den Nachteil, daß sie bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen zur Zersetzung neigen und ihre Wirksamkeit verlieren. Außerdem ist bei diesen Verfahren die Raum-Zeit-Ausbeute gering, ferner entstehen Diarylcarbonate als Nebenprodukte.

10 Es wurde nun gefunden, daß man bei der Herstellung von aromatischen Chlorformiaten durch Umsetzung von Phenolen mit Phosgen in Gegenwart eines quartären Ammoniumsalzes als Katalysator besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt, wenn man den Katalysator und einen geringen Teil  
15 des herzustellenden Chlorformiates vorlegt und zu dieser Vorlage das Phosgen und das Phenol gibt, wobei man die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchführt.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man die Chlorformiate auf besonders einfache Weise in hoher Raum-Zeit-Ausbeute und Reinheit.

25 Als Phenole kommen ein- und mehrwertige Alkohole in Betracht, deren Hydroxylgruppen an C-Atomen eines aromatischen Kerns gebunden sind, der noch andere Substituenten, wie Halogenatome, Alkylreste, Alkoxygruppen, Nitrogruppen oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste enthalten kann. Geeignete Phenole sind beispielsweise Phenol, p-Kresol,  $\alpha$ -Naphthol, o-sec.-Butylphenol, m-tert.-Butylphenol.  
30

Als quartäre Ammoniumsalze kommen z.B. solche in Betracht, in denen die vier N-ständigen organischen Reste insgesamt 4 bis 15 C-Atome aufweisen, wie Tetramethylammoniumchlorid, Triäthylbenzylammoniumhydroxid, Trimethylbenzyl-  
35

1000000000

BAD ORIGINAL

Ammoniumchlorid, N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid und Tetraäthylammoniumchlorid.

Die Verwendung der Katalysatoren Trimethylbenzylammoniumchlorid und N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid ist von besonderem technischem Interesse. Man wendet die Katalysatoren in Mengen von 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Mol%, bezogen auf umzusetzendes Phenol an. Die Gesamtmenge des Katalysators wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Reaktionsgefäß vorgelegt.

Phosgen wird in mindestens stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Vorzugsweise wendet man einen Überschuß bis zu 20 Mol%, bezogen auf das Phenol an.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein geringer Teil des herzustellenden Chlorformiates, wie 2 bis 10 Gew.%, im Reaktionsgefäß zusammen mit dem Katalysator vorgelegt. Im allgemeinen genügen 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in einem Ansatz schließlich gebildeten Chlorformiates.

Man nimmt die Umsetzung der Phenole mit Phosgen zur Herstellung der Chlorformiate bei Temperaturen von 50°C bis 150°C, vorzugsweise von 90 bis 110°C vor. Zweckmäßigerweise erwärmt man die Vorlage aus Katalysator und Chlorformiat auf Temperaturen von 90 bis 110°C. Es kann auch zweckmäßig sein, einen Teil des Phosgens vor der Zugabe des Phenols zur Vorlage zu geben. Ein Überschuß an Phosgen kann sich schon zu Beginn der Umsetzung vorteilhaft auswirken. Im allgemeinen werden Phosgen und Phenol gleichzeitig zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach Reaktionsende wird überschüssiges Phosgen, z.B. durch Einleiten von Stickstoff ausgeblasen.

130029/0051

BAD ORIGINAL

5 Forschung zugeführt. Insgesamt werden 2 592 Gew.-Teile p-  
-Kresol und 2 710 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid umge-  
setzt. Nach der Beendigung des Zulaufs hält man die  
Temperatur der Reaktionsmischung noch 2 Stunden auf  
100°C. Anschließend wird durch Einleiten von Stickstoff  
10 überschüssiges Kohlenoxidchlorid ausgeblasen. Danach  
ist der Katalysator praktisch quantitativ ausgefallen  
und wird durch Filtration vom Produkt getrennt. Er kann  
beliebig oft für weitere Ansätze verwendet werden. Es  
werden nach Abzug des vorgelegten Produktes 4 060 Gew.-  
-Teile rohes p-Kresylchlorformiat mit einer Farbzahl  
von 2 bis 3 (Jodskala) und mit einer Reinheit von  
99,7 % erhalten. Die Ausbeute beträgt 98,9 Mol%.

15 Beispiel 2

20 In einem Rührbehälter werden 37 Gew.-Teile Trimethyl-ben-  
zyl-ammoniumchlorid, welche aus dem Versuch in Beispiel 3  
zurückgewonnen wurden, zusammen mit 16 Gew.-Teilen Phe-  
nylchlorformiat vorgelegt. Die Mischung wird auf 95°C  
erwärmt. Dann werden im Temperaturbereich zwischen 95  
und 102°C je Stunde 94 Gew.-Teile Phenol und 120 Gew.-  
-Teile Kohlenoxidchlorid eingetragen. Insgesamt werden  
25 188 Gew.-Teile Phenol und 240 Gew.-Teile Kohlenoxid-  
chlorid umgesetzt. Zur Nachreaktion hält man die Tempe-  
ratur noch 1 Stunde auf 105°C. Anschließend wird mit Stick-  
stoff überschüssiges Kohlenoxidchlorid ausgeblasen. Man  
arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf und erhält  
30 329 Gew.-Teile rohes 98,6 %iges Phenylchlorformiat mit  
einem Gehalt an Diphenylcarbonat von 0,9 Gew.-%. Die Aus-  
beute beträgt 98,7 Mol%.

35

130029/0051

BAD ORIGINAL

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

5 In einem Rührbehälter werden 188 Gew.-Teile Phenol und  
37 Gew.-Teile Trimethyl-benzylammoniumchlorid auf 115°C  
erwärmt. Dann werden innerhalb von 2,5 Stunden 220 Gew.-  
10 -Teile Kohlenoxidchlorid eingeleitet. Zur Vervollständi-  
gung der Reaktion hält man noch 1 Stunde auf 105°C. Dann  
wird mit Stickstoff das überschüssige Kohlenoxidchlorid  
ausgeblasen. Der ausgefallene Katalysator wird mit einer  
Nutsche abgesaugt. Es werden 306 Gew.-Teile klares, hel-  
les Filtrat erhalten, das nach gaschromatographischer Ana-  
lyse 97,0 % Phenylchlorformiat und 2,8 % Diphenylcarbonat  
enthält. Die Ausbeute beträgt 94,9 Mol% Phenylchlorfor-  
miat.

15

Beispiel 4

20 In einem Rührbehälter werden 37,4 Gew.-Teile Trimethyl-  
benzylammoniumchlorid und 104 Gew.-Teile 1-Naphthylchlor-  
formiat auf 105°C erhitzt. In diese Mischung werden stünd-  
lich 144 Gew.-Teile 1-Naphthol und 120 Gew.-Teile Kohlen-  
oxidchlorid im Temperaturbereich zwischen 95 und 105°C  
eingetragen. Insgesamt werden 1 080 Gew.-Teile 1-Naphthol  
und 860 Gew.-Teile Kohlenoxidchlorid innerhalb von  
25 7,5 Stunden zur Reaktion gebracht. Danach wird die Reak-  
tionsmischung noch 1,5 Stunden bei 100°C gehalten. An-  
schließend wird das überschüssige Kohlenoxidchlorid mit  
Stickstoff ausgeblasen. Nach der Abtrennung des Kataly-  
sators durch Filtration werden 1 545 Gew.-Teile rohes  
30 1-Naphthylchlorformiat mit 99,4 %iger Reinheit erhalten.  
Die Ausbeute beträgt 99,7 Mol%.

35

Beispiel 5

In einem Rührreaktor mit 4 000 Volumenteilen Fassungsvermögen, der mit einem Rückflußkühler ausgestattet ist, werden 150 Gew.-Teile o-sec-Butylphenylchlorformiat und 33,4 Gew.-Teile Trimethylbenzylammoniumchlorid vorgelegt und auf 95 bis 100°C erhitzt. Der Rückflußkühler ist auf -70°C gekühlt. In die Mischung werden stündlich im Temperaturbereich zwischen 95 und 105°C 150 Gew.-Teile o-sec-Butylphenol und 120 Gew.-Teile Phosgen eingeleitet. Insgesamt werden dem Rührreaktor 2 850 Teile o-sec-Butylphenol und 2 150 Teile Phosgen zugeführt. Danach hält man die Temperatur des Reaktionsgemisches noch 3 Stunden auf 100°C. Schließlich wird das noch vorhandene Phosgen mit Stickstoff ausgeblasen und der Katalysator mit einem Filter abgetrennt. Man erhält 4 010 Gew.-Teile farbloses o-sec-Butylphenylchlorformiat, dessen Reinheit nach Gaschromatographie und Chloranalyse über 99,9 % beträgt. Die Ausbeute beträgt 99,32 Mol%.

20

Beispiel 6

In einem Rührreaktor, der mit einem auf -70°C gekühlten Rückflußkühler versehen ist, werden 85 Gew.-Teile p-Kresylchlorformiat und 13,5 Gew.-Teile N,N-Dimethylpiperidiniumchlorid vorgelegt. Man erwärmt die Mischung auf 100 bis 103°C. Bei dieser Temperatur werden dann stündlich 108 Gew.-Teile p-Kresol und 110 Gew.-Teile Phosgen in die Mischung eingeleitet. Es werden insgesamt 998 Teile p-Kresol und 1 140 Teile Phosgen zur Reaktion gebracht. Danach wird noch 2 Stunden bei 102°C gerührt und dann mit Stickstoff überschüssiges Phosgen ausgeblasen. Nach der Entfernung des Katalysators durch Filtration werden 1 651 Gew.-Teile p-Kresylchlorformiat erhalten, was

35

130029/0051

RAD ORIGINAL



BASF Aktiengesellschaft

- 8/- 9.

O.Z.0056/034218

3000524

Feiner Ausbeute von 99,4 Mol% entspricht. Die Reinheit  
des Produktes beträgt nach Gaschromatographie 99,96 %.

5

10

15

20

25

30

35

130029/0051

130029/0051

BAD ORIGINAL